

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005261

International filing date: 23 March 2005 (23.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-094654
Filing date: 29 March 2004 (29.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 4 6 5 4

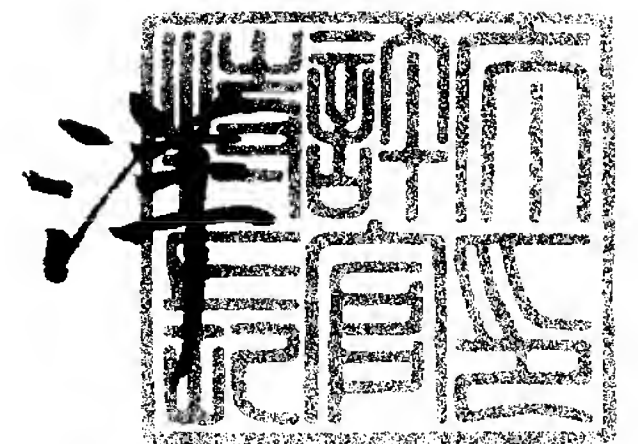
パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 9 4 6 5 4
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 住 友 ベ ー ク ラ イ ト 株 式 有 限 公 司

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	PY040310
【提出日】	平成16年 3月29日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	B32B 15/08 C08K 3/00 C08L 79/00
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社 内
【氏名】	新井 政貴
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社 内
【氏名】	八月朔日 猛
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社 内
【氏名】	若林 宏彰
【特許出願人】	
【識別番号】	000002141
【住所又は居所】	東京都品川区東品川2丁目5番8号
【氏名又は名称】	住友ベークライト株式会社
【代表者】	守谷 恒夫
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	003539
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

樹脂付き金属箔の樹脂層を形成するために用いられる樹脂組成物であって、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂、イミダゾール化合物、及び、無機充填材を含むことを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】

前記シアネート樹脂は、ノボラック型シアネート樹脂である請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

前記エポキシ樹脂は、アリールアルキレン型エポキシ樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記イミダゾール化合物は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヒドロキシアルキル基、及び、シアノアルキル基の中から選ばれる官能基を 2 個以上有しているものである請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の樹脂組成物を、金属箔に担持させてなることを特徴とする樹脂付き金属箔。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の樹脂付き金属箔を、内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱加圧成形してなることを特徴とする多層プリント配線板。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物、樹脂付き金属箔および多層プリント配線板

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物、樹脂付き金属箔および多層プリント配線板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の高機能化等の要求に伴い、電子部品の高密度集積化、更には高密度実装化等が進んでおり、これらに使用される高密度実装対応のプリント配線板等は、従来にも増して、小型化かつ高密度化が進んでいる。このプリント配線板等の高密度化への対応として、ビルドアップ多層配線板が多く採用されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0003】

一般的なビルドアップ配線板は、樹脂のみで構成される厚さ100 μ m以下の絶縁層と、導体回路とを積み重ねながら成形する。また、層間接続方法としては、従来のドリル加工に代わって、レーザー法、フォト法等が挙げられる。これらの方法は、小径のビアホールを自由に配置することで高密度化を達成するものであり、各々の方法に対応した各種ビルドアップ用層間絶縁材料が提案されている。

しかし、ビルドアップ多層配線板による方法では、微細なビアにより層間接続されるので接続強度が低下し、場合によっては熱衝撃を受けると絶縁樹脂と銅の熱膨張差から発生する応力によりクラックや断線が発生するという問題点があった。

【0004】

さらに、これらのビルドアップ多層配線板には難燃性が求められることが多い。従来、難燃性を付与するため、エポキシ樹脂においては臭素化エポキシなどのハロゲン系難燃剤を用いることが一般的であった。しかし、ハロゲン含有化合物からダイオキシンが発生するおそれがあることから、昨今の環境問題の深刻化とともに、ハロゲン系難燃剤を使用することが回避されるようになり、広く産業界にハロゲンフリーの難燃化システムが求められるようになった。

【0005】

【特許文献1】 特開平07-106767号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、冷熱サイクル等の熱衝撃試験で剥離やクラックが発生しない高耐熱性、低熱膨張性とともに、難燃性を有する多層プリント配線板を製造することができる樹脂組成物と、これを用いた樹脂付き金属箔、及び、多層プリント配線板を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

このような目的は、（1）～（6）に記載の本発明により達成される。

（1）樹脂付き金属箔の樹脂層を形成するために用いられる樹脂組成物であって、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂、イミダゾール化合物、及び、無機充填材を含有することを特徴とする樹脂組成物。

（2）上記シアネート樹脂は、ノボラック型シアネート樹脂である上記（1）に記載の樹脂組成物。

（3）上記エポキシ樹脂は、アリーラルキレン型エポキシ樹脂である上記（1）又は（2）に記載の樹脂組成物。

（4）上記イミダゾール化合物は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヒドロキシアルキル基、及び、シアロアルキル基の中から選ばれる官能基を2個以上有しているものである上記（1）ないし（4）のいずれかに記載の樹脂組成物。

(5) 上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の樹脂組成物を、金属箔に担持させてなることを特徴とする樹脂付き金属箔。

(6) 上記(5)に記載の樹脂付き金属箔を、内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱加圧成形してなることを特徴とする多層プリント配線板。

【発明の効果】

【0008】

本発明は、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂、イミダゾール化合物、及び、無機充填材を含有することを特徴とする樹脂組成物と、これを用いた樹脂付き金属箔および多層プリント配線板に関するものであり、冷熱サイクル等の熱衝撃試験で剥離やクラックが発生しない高耐熱性、低熱膨張性ととともに、難燃性を有する多層プリント配線板を製造することができるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に、本発明の樹脂組成物、樹脂付き金属箔、及び、多層プリント配線板について詳細に説明する。

本発明の樹脂組成物は、樹脂付き金属箔の樹脂層を形成するために用いられる樹脂組成物であって、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂、イミダゾール化合物、及び、無機充填材を含有することを特徴とするものである。

また、本発明の樹脂付き金属箔は、上記本発明の樹脂組成物を、金属箔に担持させてなることを特徴とするものである。

そして、本発明の多層プリント配線板は、上記本発明の樹脂付き金属箔を、内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱加圧成形してなることを特徴とするものである。

【0010】

まず、本発明の樹脂組成物について説明する。

本発明の樹脂組成物は、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマーを含有する。これにより、難燃性を向上させることができる。

シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマーの入手方法としては特に限定されないが、例えば、ハロゲン化シアン化合物とフェノール類とを反応させ、必要に応じて加熱等の方法でプレポリマー化することにより得ることができる。また、このようにして調製された市販品を用いることもできる。

【0011】

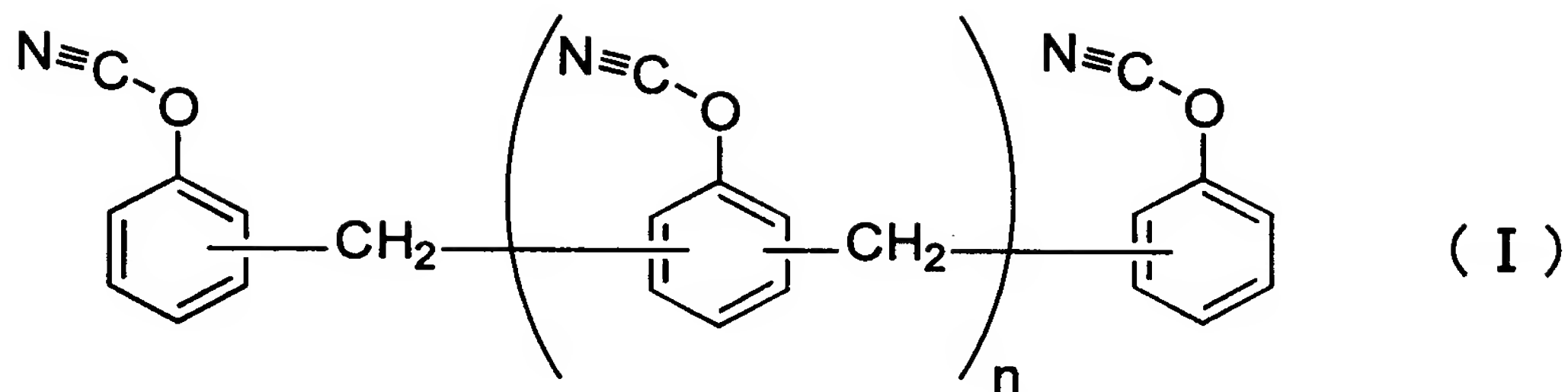
シアネート樹脂の種類としては特に限定されないが、例えば、ノボラック型シアネート樹脂、ビスフェノールA型シアネート樹脂、ビスフェノールE型シアネート樹脂、テトラメチルビスフェノールF型シアネート樹脂等のビスフェノール型シアネート樹脂等を挙げることができる。

これらの中でも、ノボラック型シアネート樹脂が好ましい。これにより、架橋密度の増加により耐熱性を向上させることができるとともに、難燃性をさらに向上させることができる。ノボラック型シアネート樹脂は、その構造上ベンゼン環の割合が高く、炭化しやすいためと考えられる。

なお、ノボラック型シアネート樹脂は、例えばノボラック型フェノール樹脂と、塩化シアン、臭化シアン等の化合物とを反応させることにより得ることができる。また、このようにして調製された市販品を用いることもできる。

【0012】

ここでノボラック型シアネート樹脂としては、例えば、下記一般式(I)で示されるものを用いることができる。



nは任意の整数

【0013】

上記一般式（I）で示されるノボラック型シアネート樹脂の重量平均分子量としては特に限定されないが、500～4,500であることが好ましい。さらに好ましくは600～3,000である。

重量平均分子量が上記下限値未満であると、機械的強度が低下する場合がある。また、上記上限値を超えると、樹脂組成物の硬化速度が速くなるため、保存性が低下する場合がある。

【0014】

なお、上記シアネート樹脂としては、これをプレポリマー化したものも用いることができる。すなわち、シアネート樹脂を単独で用いてもよいし、重量平均分子量の異なるシアネート樹脂を併用したり、シアネート樹脂とそのプレポリマーとを併用したりすることもできる。

ここでプレポリマーとは、通常、上記シアネート樹脂を加熱反応などにより、例えば3量化することで得られるものであり、樹脂組成物の成形性、流動性を調整するために好ましく使用されるものである。

ここでプレポリマーとしては特に限定されないが、例えば、3量化率が20～50重量％であるものを用いることができる。この3量化率は、例えば赤外分光分析装置を用いて求めることができる。

【0015】

本発明の組成物において、上記シアネート樹脂の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物全体の5～50重量％であることが好ましい。さらに好ましくは10～40重量％である。これにより、シアネート樹脂が有する上記特性を効果的に発現させることができる。

シアネート樹脂の含有量が上記下限値未満であると、高耐熱性化する効果が低下することがある。また、上記上限値を超えると、架橋密度が高くなり自由体積が増えるため、耐湿性が低下する場合がある。

【0016】

本発明の樹脂組成物では、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂を用いる。これにより、耐熱性、難熱分解性を付与することができるとともに、樹脂付き銅箔製造時の製膜性や、多層プリント配線板製造時に内層回路基板への密着性を向上させることができる。ここで、実質的にハロゲン原子を含まないとは、例えば、エポキシ樹脂中のハロゲン原子の含有量が1重量％以下のものをいう。

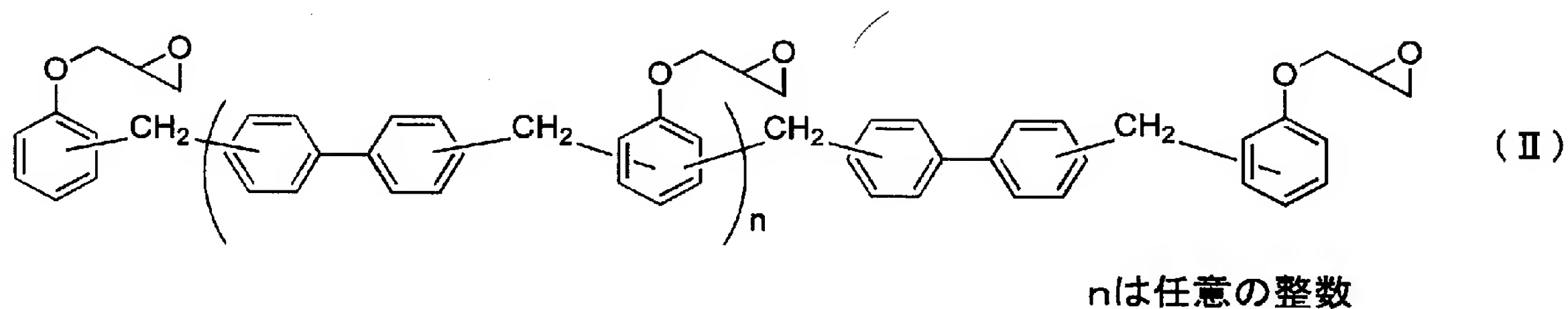
【0017】

本発明の樹脂組成物で用いられるエポキシ樹脂としては特に限定されないが、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アリールアルキレン型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、アリールアルキレン型エポキシ樹脂が好ましい。これにより、難燃性、吸湿半田耐熱性を向上させることができる。

ここで、アリールアルキレン型エポキシ樹脂とは、繰り返し単位中に一つ以上のアリールアルキレン基を有するエポキシ樹脂を指し、例えばキシリレン型エポキシ樹脂、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂が好ましい。ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂は、例えば下記一般式(II)で示されるものを用いることができる。

【0018】

【化2】



【0019】

上記一般式(II)で示されるビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂のnは、特に限定されないが、1～10が好ましく、特に2～5が好ましい。これより少ないと、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂は結晶化しやすくなり、汎用溶媒に対する溶解性が比較的低下するため、取り扱いが困難となる場合がある。また、これより多いと樹脂の流動性が低下し、成形不良等の原因となる場合がある。

【0020】

上記エポキシ樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、4,000以下であることが好ましい。さらに好ましくは500～4,000であり、特に好ましくは800～3,000である。

重量平均分子量が上記下限値未満であると、樹脂付き金属箔にタック性を生じる場合がある。また、上記上限値を超えると半田耐熱性が低下する場合がある。

【0021】

上記エポキシ樹脂の含有量としては特に限定されないが、樹脂組成物全体の5～50重量%であることが好ましい。さらに好ましくは10～40重量%である。

含有量が上記下限値未満であると、吸湿半田耐熱性、密着性を向上させる効果が低下する場合がある。また、上記上限値を超えると、相対的にシアネート樹脂の含有量が少なくなるため、低熱膨張性が低下する場合がある。

【0022】

本発明の樹脂組成物では、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂を含有する。これにより、樹脂付き金属箔を製造する際の製膜性を向上させることができる。ここで、実質的にハロゲン原子を含まないとは、例えば、フェノキシ樹脂中のハロゲン原子の含有量が1重量%以下のものをいう。

【0023】

上記フェノキシ樹脂としては特に限定されないが、例えば、ビスフェノール骨格を有するフェノキシ樹脂、ノボラック骨格を有するフェノキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するフ

フェノキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するフェノキシ樹脂等が挙げられる。また、これらの骨格を複数種有した構造を有するフェノキシ樹脂を用いることもできる。

これらの中でも、ビフェニル骨格と、ビスフェノールS骨格とを有することが好ましい。これにより、上記効果に加えて、ビフェニル骨格が有する剛直性によりガラス転移温度を高くすることができるとともに、ビスフェノールS骨格により、多層プリント配線板を製造する際のメッキ金属の付着性を向上させることができる。

【0024】

フェノキシ樹脂の分子量としては特に限定されないが、重量平均分子量が5000～50000であることが好ましい。さらに好ましくは10000～40000である。重量平均分子量が上記下限値未満であると、製膜性を向上させる効果が低下する場合がある。また、上記上限値を超えると、フェノキシ樹脂の溶解性が低下する場合がある。

【0025】

フェノキシ樹脂の含有量としては特に限定されないが、樹脂組成物全体の1～40重量%であることが好ましい。さらに好ましくは5～30重量%である。含有量が上記下限値未満であると製膜性を向上させる効果が低下する場合がある。また、上記上限値を超えると、低熱膨張性を付与する効果が低下する場合がある。

【0026】

本発明の樹脂組成物では、硬化剤としてイミダゾール化合物を含有する。これにより、樹脂組成物の絶縁性を低下させることなく、シアネート樹脂やエポキシ樹脂の反応を促進することができる。

イミダゾール化合物としては特に限定されないが、例えば、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル-(1'))-エチル-スートリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル)-エチル-スートリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1'))-エチル-スートリアジンなどを挙げることができる。

これらの中でも、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヒドロキシアルキル基、及び、シアロアルキル基の中から選ばれる官能基を2個以上有しているイミダゾール化合物が好ましく、特に2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾールが好ましい。これにより、樹脂組成物の耐熱性を向上させることができるとともに、樹脂層を低熱膨張率化、低吸水性化させることができる。

【0027】

上記イミダゾール化合物の含有量としては特に限定されないが、上記シアネート樹脂とエポキシ樹脂との合計に対して、0.1～5重量%が好ましく、特に0.3～3重量%が好ましい。これにより、特に耐熱性を向上させることができる。

【0028】

本発明の樹脂組成物は、無機充填材を含有する。これにより、低熱膨張性および難燃性の向上を図ることができる。また、上記シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー（特にノボラック型シアネート樹脂）と無機充填材との組合せにより、弾性率を向上させることができる。

【0029】

上記無機充填材としては特に限定されないが、例えば、タルク、アルミナ、ガラス、シリカ、マイカ等が挙げられる。これらの中でもシリカが好ましく、溶融シリカが低膨張性に優れる点で好ましい。

溶融シリカの形状としては、破碎状、球状があるが、球状のものが好ましい。これにより、樹脂組成物中における配合量を多くすることができ、その場合でも良好な流動性を付与することができる。

【0030】

上記無機充填材の平均粒径としては特に限定されないが、0.01～5 μ mであること

が好ましい。さらに好ましくは $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

無機充填材の平均粒径が上記下限値未満であると、本発明の樹脂組成物を用いて樹脂ワニスを調製する際に、樹脂ワニスの粘度が高くなるため、樹脂付き金属箔を作製する際の作業性に影響を与える場合がある。また、上記上限値を超えると、樹脂ワニス中で無機充填材の沈降等の現象が起こる場合がある。

【0031】

上記無機充填材の含有量として特に限定されないが、樹脂組成物全体の $20 \sim 70$ 重量%であることが好ましい。さらに好ましくは $30 \sim 60$ 重量%である。

含有量が上記下限値未満であると、低熱膨脹性、低吸水性を付与する効果が低下する場合がある。また、上記上限値を超えると、樹脂組成物の流動性の低下により成形性が低下することがある。

【0032】

本発明の樹脂組成物では、特に限定されないが、更にカップリング剤を含有することが好ましい。これにより、樹脂と無機充填材との界面の濡れ性を向上させることができるので、耐熱性、特に吸湿半田耐熱性を向上させることができる。

【0033】

上記カップリング剤としては特に限定されないが、エポキシシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アミノシランカップリング剤、及び、シリコーンオイル型カップリング剤の中から選ばれる1種以上のカップリング剤を使用すること好ましい。これにより、樹脂と無機充填材との界面の濡れ性を特に高めることができ、耐熱性をより向上させることができる。

【0034】

上記カップリング剤の含有量としては特に限定されないが、無機充填材 100 重量部に対して $0.05 \sim 3$ 重量部であることが好ましい。含有量が上記下限値未満であると無機充填材を被覆して耐熱性を向上させる効果が充分でないことがある。また、上記上限値を超えると、樹脂付き金属箔の曲げ強度が低下することがある。

【0035】

本発明の樹脂組成物は、以上に説明した成分のほか、必要に応じて、消泡剤、レベリング剤などの添加剤を含有することができる。

【0036】

次に、本発明の樹脂付き金属箔について説明する。

本発明の樹脂付き金属箔は、以上に説明した本発明の樹脂組成物を金属箔に担持させてなるものである。ここで、樹脂組成物を金属箔に担持させる方法としては特に限定されないが、例えば、樹脂組成物を溶剤に溶解・分散させて樹脂ワニスを調製し、これを金属箔に塗工して乾燥する方法、あるいは、樹脂ワニスを基材に塗工して乾燥し、樹脂組成物から形成される樹脂組成物フィルムを作製し、これを金属箔と貼り合わせる方法などが挙げられる。

これらの中でも、樹脂ワニスを金属箔に塗工して乾燥する方法が好ましい。これにより、ボイドがなく、均一な樹脂層厚みを有する樹脂付き金属箔を簡易に得ることができる。

【0037】

本発明の樹脂付き金属箔において、上記樹脂組成物で構成される層の厚さとしては特に限定されないが、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。さらに好ましくは $20 \sim 80 \mu\text{m}$ である。これにより、この樹脂付き金属箔を用いて多層プリント配線板を製造する際に、内層回路の凹凸を充填して成形することができるとともに、好適な絶縁層厚みを確保することができる。また、樹脂付き金属箔においては、樹脂層の割れ発生を抑え、裁断時の粉落ちを少なくすることができる。

【0038】

本発明の樹脂付き金属箔に用いられる金属箔を構成する金属としては特に限定されないが、例えば、銅及び／又は銅系合金、アルミ及び／又はアルミ系合金、鉄及び／又は鉄系合金等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

次に、本発明の多層プリント配線板について説明する。

本発明の多層プリント回路板は、上記樹脂付き金属箔を内層回路板の片面又は両面に重ね合わせて加熱加圧成形してなるものである。具体的には、上記本発明の樹脂付き金属箔を内層回路板の片面又は両面に重ね合わせ、これを、平板プレス装置などを用いて加熱加圧成形することにより得ることができる。

ここで加熱加圧成形する条件としては特に限定されないが、温度 1 4 0 ～ 2 4 0 ℃、圧力 1 ～ 4 M P a で実施することが好ましい。

また、多層プリント配線板を得る際に用いられる内層回路板は、例えば、銅張積層版の両面に、エッチング等により所定の導体回路を形成し、導体回路部分を黒化処理したものを好適に用いることができる。

【実施例】

【 0 0 4 0 】

以下、本発明を実施例および比較例により詳細に説明する。

【 0 0 4 1 】

実施例及び比較例において用いた原材料は以下の通りである。

- (1) シアネート樹脂 A / ノボラック型シアネート樹脂：ロンザ社製・「プリマセット P T - 3 0」、重量平均分子量 7 0 0
- (2) シアネート樹脂 B / ノボラック型シアネート樹脂：ロンザ社製・「プリマセット P T - 6 0」、重量平均分子量 2 6 0 0
- (3) エポキシ樹脂 / ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂：日本化薬社製・「N C - 3 0 0 0 P」、エポキシ当量 2 7 5、重量平均分子量 2 0 0 0
- (4) フェノキシ樹脂 / ビフェニルエポキシ樹脂とビスフェノール S エポキシ樹脂との共重合体であり、末端部はエポキシ基を有している：ジャパンエポキシレジン社製・「Y X - 8 1 0 0 H 3 0」、重量平均分子量 3 0 0 0 0)
- (5) 硬化触媒 / イミダゾール化合物：四国化成工業社製・「2 - フェニル - 4 , 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾール」
- (6) 無機充填材 / 球状溶融シリカ：アドマテックス社製・「S O - 2 5 H」、平均粒径 0 . 5 μ m
- (7) カップリング剤 / エポキシシランカップリング剤：日本ユニカー社製・「A - 1 8 7」

【 0 0 4 2 】

<実施例 1>

(1) 樹脂ワニスの調製

シアネート樹脂 A 2 5 重量部、エポキシ樹脂 2 5 重量部、フェノキシ樹脂 1 0 重量部、硬化触媒 0 . 4 重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材 4 0 重量部とカップリング剤 0 . 2 重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて 1 0 分間攪拌して、固形分 5 0 重量%の樹脂ワニスを調製した。

【 0 0 4 3 】

(2) 樹脂付き金属箔の製造

上記で得られた樹脂ワニスを、厚さ 1 8 μ m の電解銅箔（古河サーキットフォイル社製・「G T S M P - 1 8」）のアンカー面に、コンマコーター装置を用いて乾燥後の樹脂層厚さが 6 0 μ m となるように塗工し、これを 1 6 0 ℃の乾燥装置で 1 0 分間乾燥して、樹脂付き金属箔を製造した。

【 0 0 4 4 】

(3) 多層プリント配線板の製造

所定の内層回路が両面に形成された内層回路基板の表裏に、上記で得られた樹脂付き金属箔の樹脂層面を内側にして重ね合わせ、これを、真空プレス装置を用いて、圧力 2 M P a、温度 2 0 0 ℃で 2 時間加熱加圧成形を行い、多層プリント配線板を得た。

なお、内層回路基板としては、下記のものを使用した。

- ・絶縁層：ハロゲンフリー FR-4材、厚さ0.2mm
- ・導体層：銅箔厚み18 μ m、L/S=120/180 μ m、クリアランスホール1mm ϕ 、3mm ϕ 、スリット2mm

【0045】

<実施例2>

シアネート樹脂A15重量部、シアネート樹脂B10重量部、エポキシ樹脂25重量部、フェノキシ樹脂10重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実施例1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

【0046】

<実施例3>

シアネート樹脂A40重量部、エポキシ樹脂10重量部、フェノキシ樹脂10重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実施例1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

【0047】

<実施例4>

シアネート樹脂A20重量部、エポキシ樹脂30重量部、フェノキシ樹脂10重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実施例1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

【0048】

<実施例5>

シアネート樹脂A30重量部、エポキシ樹脂15重量部、フェノキシ樹脂15重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材40重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実施例1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

【0049】

<実施例6>

シアネート樹脂A17重量部、エポキシ樹脂17重量部、フェノキシ樹脂6重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材60重量部とカップリング剤0.3重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実施例1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

【0050】

<実施例7>

シアネート樹脂A30重量部、シアネート樹脂B10重量部、エポキシ樹脂20重量部、フェノキシ樹脂10重量部、硬化触媒0.4重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材30重量部とカップリング剤0.2重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて10分間攪拌して、固形分50重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスを用い、実施例1と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線

板を得た。

【 0 0 5 1 】

<比較例 1>

シアネート樹脂 A 5 0 重量部、フェノキシ樹脂 1 0 重量部、硬化触媒 0 . 4 重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材 4 0 重量部とカップリング剤 0 . 2 重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて 1 0 分間攪拌して、固形分 5 0 重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスをを用い、実施例 1 と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

【 0 0 5 2 】

<比較例 2>

エポキシ樹脂 5 0 重量部、フェノキシ樹脂 1 0 重量部、硬化触媒 0 . 4 重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。さらに、無機充填材 4 0 重量部とカップリング剤 0 . 2 重量部を添加して、高速攪拌装置を用いて 1 0 分間攪拌して、固形分 5 0 重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスをを用い、実施例 1 と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

【 0 0 5 3 】

<比較例 3>

シアネート樹脂 A 3 0 重量部、シアネート樹脂 B 1 0 重量部、エポキシ樹脂 5 0 重量部、フェノキシ樹脂 1 0 重量部、硬化触媒 0 . 8 重量部をメチルエチルケトンに溶解、分散させて、固形分 5 0 重量%の樹脂ワニスを調製した。

この樹脂ワニスをを用い、実施例 1 と同様にして、樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板を得た。

【 0 0 5 4 】

実施例および比較例で得られた樹脂付き金属箔、及び、多層プリント配線板について、特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 5 】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
樹脂組成物の配合	シアネート樹脂	プリマセットPT-30						
		プリマセットPT-60						
	エポキシ樹脂	NC-3000P						
	フェノキシ樹脂	YX-8100H30						
	硬化触媒	イミダゾール化合物						
	無機充填材	SO-25H						
	カップリング剤	A-187						
	合計							
	評価							
	(樹脂付き金属箔)							
評価 (多層プリント配線板)	ガラス転移温度	DMA(°C)						
	線膨張係数	TMA(ppm)						
	難燃性	UL-94						
	成形性	ボイドの有無						
	吸湿半田耐熱性	ふくれ・はがれの有無						

		比較例1	比較例2	比較例3
樹脂組成物の配合	シアネート樹脂	プリマセットPT-30		
		プリマセットPT-60		
	エポキシ樹脂	NC-3000P		
	フェノキシ樹脂	YX-8100		
	硬化触媒	イミダゾール化合物		
	無機充填材	SO-25H		
	カップリング剤	A-187		
	合計			
	評価			
	(樹脂付き金属箔)			
評価 (多層プリント配線板)	ガラス転移温度	DMA(°C)		
	線膨張係数	TMA(ppm)		
	難燃性	UL-94		
	成形性	ボイドの有無		
	吸湿半田耐熱性	ふくれ・はがれの有無		

【 0 0 5 6 】

評価方法は下記のとおりである。

(1) ガラス転移温度

樹脂付き金属箔 2 枚の樹脂層側どうしを内側にして重ね合わせ、これを、真空プレス装置を用いて圧力 2 MP a、温度 2 0 0℃で 2 時間加熱加圧成形を行った後、銅箔を全面エッチングして、樹脂硬化物を得た。得られた樹脂硬化物から 1 0 mm×3 0 mmの試料を採取し、DMA装置（T A インスツルメント社製）を用いて、5℃／分で昇温し、t a n δ のピーク位置をガラス転移温度とした。

【 0 0 5 7 】

（ 2 ）線膨張係数

樹脂付き金属箔 2 枚の樹脂層側どうしを内側にして重ね合わせ、これを、真空プレス装置を用いて圧力 2 MP a、温度 2 0 0℃で 2 時間加熱加圧成形を行った後、銅箔を全面エッチングして、樹脂硬化物を得た。得られた樹脂硬化物から 4 mm×2 0 mmの試料を採取し、TMA装置（T A インスツルメント社製）を用いて、1 0℃／分で昇温して測定した。

【 0 0 5 8 】

（ 3 ）難燃性

多層プリント配線板の銅箔を全面エッチングし、UL－9 4 規格、垂直法により測定した。

【 0 0 5 9 】

（ 4 ）成形性

多層プリント配線板の銅箔を全面エッチングし、目視にて成形ボイドの有無を観察した。

【 0 0 6 0 】

（ 5 ）吸湿半田耐熱性

多層プリント配線板より、5 0 mm×5 0 mmの試料を採取し、片面全面と、もう片面の 1／2 の銅箔をエッチングして除去した。これを、1 2 5℃のプレッシャークッカーで 2 時間処理した後、2 6 0℃の半田槽に銅箔面を下にして1 8 0 秒間浮かべ、ふくれ・はがれの有無を確認した。

【 0 0 6 1 】

実施例 1～7 は、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂、イミダゾール化合物、及び、無機充填材を含有する本発明の樹脂組成物と、これを用いた樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板である。

実施例 1～7 はいずれも、ガラス転移温度が高く、低線膨張性を有し、難燃性、成形性、耐熱性においても良好なものであった。

比較例 1 はシアネート樹脂を用いたのでガラス転移温度は高いものとなったが、エポキシ樹脂を用いなかったので、耐熱性が低下した。

比較例 2 はシアネート樹脂を用いなかったので、ガラス転移温度が低下し、難燃性も劣るものとなった。

比較例 3 は無機充填材を用いなかったので、線膨張係数が大きくなり、難燃性も劣るものとなった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 2 】

本発明は、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂、イミダゾール化合物、及び、無機充填材を含有することを特徴とする樹脂組成物と、これを用いた樹脂付き金属箔及び多層プリント配線板である。本発明の樹脂組成物によれば、ハロゲン化合物を使用せずに、優れた難燃性を有し、高耐熱性、低膨張性を有する樹脂付き金属箔および多層プリント配線板を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 冷熱サイクル等の熱衝撃試験で剥離やクラックが発生しない高耐熱性、低熱膨張性ととともに、難燃性を有する多層プリント配線板を製造することができる樹脂組成物と、これを用いた樹脂付き金属箔、及び、多層プリント配線板を提供する。

【解決手段】 樹脂付き金属箔の樹脂層を形成するために用いられる樹脂組成物であって、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂、実質的にハロゲン原子を含まないフェノキシ樹脂、イミダゾール化合物、及び、無機充填材を含有することを特徴とする樹脂組成物、及び、この樹脂組成物を、金属箔に担持させてなる樹脂付き金属箔と、この樹脂付き金属箔を、内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱加圧成形してなる多層プリント配線板。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 2 1 4 1

20021211

住所変更

5 9 2 2 5 8 8 5 6

東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号

住友ベークライト株式会社